



Nanomaterialien in Forschung, Industrie und Umwelt – Fallbeispiele für nanoskopische Referenzmaterialien

Christoph Zaba · Florian Part · Marion Huber-Humer · Eva-Kathrin Sinner

Online publiziert: 5. Januar 2017

© Der/die Autor(en) 2016. Dieser Artikel ist eine Open-Access-Publikation.

Zusammenfassung Synthetisch hergestellte Nanomaterialien sind in der Industrie bereits ein fester Bestandteil und haben zu neuen Produktentwicklungen geführt. Auf der einen Seite versprechen Nanomaterialien aufgrund ihrer Größe sowie spezifischen und chemisch sehr reaktiven Oberflächen vielversprechende Anwendungsgebiete. Auf der anderen Seite lassen sich über deren potenzielle Auswirkungen auf Mensch und Umwelt derzeit kaum allgemeingültige Aussagen treffen. Die Sicherheitsbewertung dieser neuartigen Materialien, die sich aus mannigfaltigen Kompositionen zusammensetzen können, wird dadurch erschwert, da nicht nur die chemische Spezies und die Menge bzw. Dosis entscheidend sind, sondern auch andere physikalisch-chemische Parameter, wie Partikelform, Struktur, spezifische Oberflächeneigenschaften, Größe und Größenverteilung eine sehr wichtige Rolle spielen. So ist es auch derzeit eine Herausforderung, mögliche Transformationsprozesse, wie die Aggregation zu größeren Clustern oder Auflösung in ionische Bestandteile, mit zu berücksichtigen und zugleich zwischen nanomaterialspezifischen und unspezifischen Effekten unterscheiden zu können. Des Weiteren mangelt es derzeit vor allem an nanoskaligen Referenzmaterialien und an Nanomaterialien, die sich in komplexen

Umweltproben wiederauffinden lassen. So müssen derzeit auch noch standardisierte Methoden und Testverfahren weiterentwickelt und angepasst werden. In Hinblick auf diese Herausforderungen werden in diesem Artikel unter anderem Lösungsvorschläge beschrieben, wie synthetische Nanomaterialien von ihren natürlich vorkommenden Pendanten unterschieden werden können. Im gegenständlichen Artikel wird hierzu ein umweltrelevantes Anwendungsbeispiel näher erläutert.

Nanomaterials in research, industry and the environment – case studies for nanoscopic reference materials

Abstract Engineered nanomaterials have established themselves as a staple in industry, and have paved the way for the development of new products. On one hand, their size and specific, highly chemically reactive surfaces make nanomaterials promising candidates in terms of their range of applications. On the other, it's virtually impossible to make any universally valid statements on their potential effects on human beings or the environment.

The difficulty of assessing the safety of these innovative materials, which are often made of complex compositions, is compounded by the fact that not only the chemical species and the amount/dosage but also further physical-chemical parameters like the particle shape, structure, specific surface characteristics, size and size distribution are important aspects. As such, it is currently extremely difficult to take into account potential transformation processes like the aggregation into larger clusters or dissolution into ionic components, and to differentiate between nanomaterial-specific and nonspecific effects. In addition, nano-scale reference materials and nanomaterials that can be found in complex environmental samples are currently in short supply.

Accordingly, the standardized methods and testing techniques currently in use must be refined and adapted. In response to these challenges, this article proposes new approaches to differentiating between synthetic nanomaterials and their naturally occurring counterparts, illustrating them on the basis of an environmentally relevant sample application.

1 Umweltverhalten und toxikologische Aspekte

Synthetische Nanomaterialien (kurz ENMs von *engineered nanomaterials*) stehen in Synthese und Wirkung aufgrund ihrer einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften seit gut einem Jahrzehnt im Fokus der Forschung. Wie zu erwarten war und ist, haben einige dieser künstlich hergestellten Materialien sowohl in innovativen Industrie- als auch in alltäglichen Haushaltsprodukten Anwendung gefunden. *Nano* (von griech. *νόσος* für Zwerg) beschreibt die Welt der Bausteine auf atomarer oder molekularer Ebene sowie deren komplexe Interaktionen untereinander. In erster Linie weisen diese ENMs hoch reaktive Oberflächen auf, welche es ermöglichen, mit sehr geringem Materialeinsatz eine beeindruckend große Wirkung zu erzeugen. Diese erhöhte (chemische) Reaktivität gegenüber wesentlich größeren Partikeln lässt sich auf ihre große Teilchenoberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen zurückführen. ENMs unterliegen somit vorwiegend Oberflächenkräften, wie Van-der-Waals- oder Sorptionskräften, wobei Massen- bzw. Gravitationskräfte eine geringere bis zu vernachlässigende Rolle spielen. Der Einfluss dieser extrem hohen Oberflächenladungen auf einer stark eingegrenzten Fläche sorgt schlussendlich für die beobachteten, neuartigen bzw. nanospezifischen Eigenschaften (Boonruksa et al., 2016; Sperling et al., 2007).

Damit ergibt sich aber auch die Frage nach nanospezifischen oder so-

Dipl.-Chem. Dr. C. Zaba · DI F. Part ·
Univ.-Prof. Dr. E.-K. Sinner (✉)
Department für Nanobiotechnologie
Institut für Synthetische
Bioarchitekturen, Universität für
Bodenkultur Wien, Muthgasse
11/II, 1190 Wien, Österreich
eva.sinner@boku.ac.at

DI F. Part ·
Univ.-Prof. DI Dr. M. Huber-Humer
Department für Wasser,
Atmosphäre und Umwelt
Institut für Abfallwirtschaft,
Universität für Bodenkultur Wien,
Muthgasse 107, 1190 Wien, Österreich

gar unerwarteten (Neben-)Reaktionen: Was geschieht mit ENMs in unserer Umwelt, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften fundamental von den bislang natürlich vorkommenden Nanomaterialien unterscheiden können? In diesem Zusammenhang muss noch erwähnt werden, dass z. B. nanoskaliges SiO₂- oder TiO₂ sowohl künstlich hergestellt wird als auch natürlich vorkommt, mit dem Unterschied, dass synthetische Nanopartikel häufig zusätzlich an ihrer Oberfläche modifiziert werden, um bestimmte Eigenschaften zu erlangen. So wird z. B. hydrophobes TiO₂ während der Synthese mittels eines speziellen Oberflächencoatings (z. B. aus Tensiden) hydrophil und ist somit in Wasser dispergierbar. Natürlich vorkommendes TiO₂ ist hingegen kolloidal instabil, da es in wässrigen Dispergierungsmitteln (ohne spezielles Coating) sofort agglomerieren und aussedimentieren würde.

Mit steigender Nachfrage nach ENMs und ENM-haltigen Haushaltsprodukten (sogenannte Nanoprodukte) wurden im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte zahlreiche Studien zum Thema Nanosicherheit und -toxikologie publiziert. In einem Review von Krug (2014) wurden über 10.000 Publikationen zusammengefasst, die sich mit möglichen Umweltauswirkungen und nanospezifischen Effekten auseinander gesetzt haben. Der Autor stellte hierbei fest, dass es derzeit kaum möglich ist, allgemeingültige Aussagen über die toxikologischen Auswirkungen von ENMs treffen zu können, wobei sich bei einigen Studien zum Teil sehr widersprechende Antworten ergeben haben (Krug 2014). Somit bleibt auf diesem Forschungsgebiet noch vieles ungeklärt, obwohl der Mensch seit jeher Nanopartikeln ausgesetzt war, wobei die Exposition, z. B. von ultrafeinen (nanoskaligen) Partikeln neben hochfrequentierten Straßen oder von Inhaltsstoffen in Zigaretten, vorwiegend von persönlichen Umständen, Vorlieben und Gewohnheiten abhängt. Daraus humantoxikologische Aussagen zu generieren, die allein auf den entsprechenden Stoffklassen beruhen, greift hier zu kurz. Man muss zusätzlich ganz klar festhalten, dass auch hier die von Paracelsus (1538) oft zitierte Annahme: „*Alle Dinge sind Gift, und nichts ist ohne Gift; allein die Dosis macht's, daß ein Ding kein Gift sei*“ anzusetzen ist. Diese beiden Grundprinzipien der Toxikologie, d. h.

unter Berücksichtigung der Expositionszeit und -konzentration, gelten somit auch für den speziellen Bereich der Nanotoxikologie. Wobei hier zusätzlich weitere Punkte beachtet werden müssen: Handelt es sich bei den beobachteten toxikologischen Effekten um spezifische oder unspezifische Effekte und lassen sich diese eindeutig einer ENM-Wirkung zuordnen (Krug 2014)? Es ist zum Beispiel bekannt, dass einige Nanomaterialien (z. B. Ag oder ZnO) sich bei Kontakt mit Körperflüssigkeiten in ionische Formen auflösen können, wobei die eindeutige Zuordnung der toxischen Effekte ausgehend von der nanopartikulären Form oder ihrem ionischen Pendant (d. h. Nano-Ag vs. dissoziierten Ag⁺-Ionen) derzeit sehr schwierig ist (McShan et al. 2014). Demnach wird derzeit eher davon ausgegangen, dass ionische Formen (< 1 nm) sich als toxischer erweisen als größere und eventuell ungeladene Nanopartikel (1 bis 100 nm). Inwieweit dies für ENMs grundsätzlich zutrifft, gilt es aber nach wie vor zu verifizieren. Auch sollte bedacht werden, dass Lebewesen im Laufe der Evolution Protektions- oder Abwehrmechanismen gegenüber unerwünschten, körperfremden Materialien entwickelt haben. Biologische Barrieren, wie unsere Haut, Schleimhäute, Haare oder Nägel, schützen uns im beträchtlichen Ausmaß vor (nanoskaligen) Schadstoffen. Bekannte Eintrittspforten für Partikel sind neben der Haut, der Magen-Darm-Trakt und die Lunge. Dabei wird der Großteil der Partikel aus dem Körper auch wieder ausgeschieden. Nur ein sehr geringer Teil kommt überhaupt mit weiteren Organen in Berührung. Diese Beobachtung der Gültigkeit biologischer Barrieren führt in weiterer Folge dazu, dass gerade bei neuen Materialklassen, wie die der ENMs, auf mögliche Aufnahmewege durch biologische Barrieren und die damit potenziellen Umweltauswirkungen näher untersucht werden müssen. Die Entwicklung neuer ENMs in Forschung und Industrie läuft weiterhin auf Hochtouren und die zeitliche Lücke zwischen neu synthetisierten und in den Verkehr gebrachten Nanopartikeln sowie der Analyse, Sicherheitsbeurteilung und damit verbundenen Entsorgungsszenarien darf nicht noch größer werden, als es momentan bereits der Fall ist. So überzeugend die Ziele der Nanotechnologie auch sein mögen, so stehen sie immer den damit verbundenen Risiken gegenüber und es stellt

sich hierbei die grundlegende Frage, ob derzeit überhaupt eine Rechtssicherheit im Sinne des Vorsorgeprinzips gewährleistet werden kann.

2 Natürliche versus synthetisch hergestellte Nanomaterialien

Worin liegt nun der größte Unterschied zwischen natürlich vorkommenden Nanomaterialien und ENMs? Neuste ENM-Generationen setzen sich aus unterschiedlichen Substanzen zusammen (Kompositmaterialien) und werden häufig an ihrer Oberfläche modifiziert, um zum einen die Degradation bzw. Umwandlungsprozesse zu verhindern und sie zum anderen gleichbleibend groß zu halten. So haben Part et al. (2015) festgestellt, dass mehr als 60 verschiedene chemische Elemente derzeit bekannt sind, die für die Herstellung von ENMs angewendet werden. Vor diesem Hintergrund stellt sich jetzt die Frage, wie mit der Vielzahl an neuen ENMs und ihren unterschiedlichen Kompositionen vorgegangen werden soll. So kann davon ausgegangen werden, dass jede Industrie – die ja auch als Exekutive einer Gesellschaft gesehen werden kann und Märkte generiert – höchstes Interesse daran hat, einen rechtssicheren Umgang mit ihren Edukten und Produkten gewährleisten zu können. Insofern ist der Ruf nach Charakterisierung mit reproduzierbaren Messergebnissen und breiter wissenschaftlicher Basis laut. Nichts ist schlimmer als die zu spät erkannte Konsequenz, die ein wie auch immer erfolgreiches Produkt als gesundheitsschädlich identifiziert. Hier gilt es als Legislative und Judikative, basierend auf eindeutig nachvollziehbaren und wissenschaftlich fundierten Ergebnissen, der o. g. Exekutive einen Rahmen zu bieten. Wie schwer es sich jedoch gestaltet, in Bezug auf das Präfix *Nano* einen entsprechenden Rahmen zu definieren, liegt genau in der intrinsischen Eigenschaft, klein zu sein. Derzeit scheint, dass Nanopartikel leichter als ihre größeren Pendanten natürliche Barrieren, wie die des Magen-Darm-Trakts, überschreiten (Krug 2014). Somit ist in der Nanotoxikologie, im Vergleich zu konventionellen Chemikalien, nicht nur die chemische Zusammensetzung von großer Bedeutung, sondern auch die Größe, Form und Oberflächeneigenschaften eines Nanopartikels. So wurde in einer Literaturzusammenfassung von Krug (2014) bemängelt, dass bei zahl-

reichen nanotoxikologischen Studien Nanopartikel *per se* nicht ausreichend charakterisiert und ihre potenziellen Transformationsprozesse nicht umfassend berücksichtigt wurden. Um stichfeste Beweise für regulative Maßnahmen liefern zu können, fehlt es noch an weiteren Untersuchungen und vor allem an standardisierten Referenzmaterialien, die für toxikologische Tests sowie Methoden zur Partikelcharakterisierung eine wichtige Rolle spielen. Somit steht die Nanoforschung erst am Anfang!

Molekulare Dimension zwischen einem Milliardstel und Millionstel Meter bedeutet, dass es schwierig bis nahezu unmöglich ist, jedes Teilchen in der Umwelt eindeutig zu identifizieren, wenn z. B. nanokristalline Halbleiter, die in der neuesten Displaytechnologie eingesetzt werden, am Ende der Lebensdauer durch mechanische, chemische oder thermische Einwirkungen womöglich wieder freigesetzt werden können. Wir benötigen dazu die Etablierung gezielter und für ENMs angepasste Analyse- und Testverfahren, um auf möglichst „breiter Front“ ein ENM auf dessen Umweltauswirkung bewerten zu können. Neben einer robusten Umweltanalytik ist auch die Kennzeichnung von Nanoprodukten, welche ENMs enthalten, von großer Bedeutung, um am Ende mögliche Eintragsmengen in die Umwelt überhaupt abschätzen und Umweltkonzentrationen vorhersagen zu können. Hierbei ist zu beobachten, dass es diverse Interessenvertretungsgruppen gibt, die in der Meinungsbildung dominieren. Damit steht und fällt ursächlich, wie transparent wiederum die Industrie mit dem Begriff *Nano* von sich aus umgeht. Es muss in Zukunft Gesetzesgrundlagen geben, die faktenbasierend einen transparenten Umgang mit Nanomaterialien gewährleisten können. Die Gesellschaft hat ein Recht auf ausführliche und verlässliche Produktbeschreibungen und zusammen mit der Industrie wird der Bedarf nach Rechtssicherheit bezüglich der *Nano*-Dimension formuliert. Was die Wissenschaft dazu beitragen kann, ist eine Faktengrundlage im Bereich der breiten Charakterisierung, Beschreibung und Wirkung von ENMs. Erst im Zusammenspiel zwischen der faktenbasierten Wissenschaft und den jeweiligen Gesetzgebern kann so ein nachhaltiger, rechtssicherer Rahmen fixiert werden. Von diesem profitiert am

Ende jeder, sowohl die ansässige Industrie als auch die VerbraucherInnen.

3 Bedarf an nanoskaligen Referenzmaterialien

Die Zuverlässigkeit von Schlussfolgerungen, welche aus ENM-bezogenen, wissenschaftlichen Publikationen getroffen werden, korreliert unmittelbar mit der Verfügbarkeit von Referenzmaterialien. Denn nur wenn standardisierte Materialien zur Verfügung stehen, können Ergebnisse verglichen bzw. eindeutig in Relation gesetzt werden – bei toxikologischen Untersuchungen ist es z. B. wünschenswert, sowohl eine positive als auch negative Kontrollprobe zur Verfügung zu haben. Jedoch ist das Unterfangen, ein ENM als Referenzmaterial zu akkreditieren, aus mehreren Gründen anspruchsvoll bis unmöglich: Die Synthese und Aufreinigung von Referenzmaterialien bestehend aus einer Stoffklasse ist mittlerweile auch in großen Mengen möglich. Anspruchsvoll oder sogar unmöglich wird es allerdings, wenn Referenzmaterialien bestehend aus mehreren Komponenten etabliert werden sollen; unerlässlich ist hier eine robuste Analytik, welche die definierten Parameter eindeutig spezifiziert und validiert. Es sollte allerdings beachtet werden, dass bei ENMs noch zwei weitere, entscheidende Faktoren hinzukommen: ihre Größe und ihr Aggregations-/Agglomerationsverhalten, wenn diese zur Weiterverwendung, z. B. in wässrigen Medien dispergiert werden. Je nachdem, wie und über welche Zeiträume nanoskalige Referenzmaterialien aufbewahrt werden und für welche Applikation diese dienen, sollten vor der Verwendung immer beide Parameter, d. h. Größe und Aggregationsverhalten, berücksichtigt werden.

Zusammengefasst sind in Bezug auf die Bioverfügbarkeit, Toxizität und das Umweltverhalten von ENMs folgende physikochemische Parameter von Bedeutung: die Konzentration (bezogen auf die Partikelzahl, Volumen oder Masse), chemische Zusammensetzung, Partikelgröße sowie -verteilung, Form, Struktur und ihre jeweiligen spezifischen Oberflächeneigenschaften (Hasselöv und Kaegi 2009; Tiede et al. 2008). So sind z. B. viele ENMs *per se* hydrophob (z. B. Nano- Al_2O_3 , $-\text{SiO}_2$, $-\text{TiO}_2$ oder $-\text{ZnO}$) und neigen dazu, in wässrigen Medien *ad hoc* zu aggregieren bzw. agglomerieren. Diese Tendenz führt zur Sedimentation von kolloidal instabilen

Nanopartikeln und in weiterer Folge zu einer Veränderung der Partikelkonzentration und somit zu möglichen Falschaussagen, welche womöglich auf genau solche nicht berücksichtigten Effekte zurückzuführen sind. Um die Genauigkeit von Aussagen und Messungen in Zukunft verbessern zu können, müssen daher geeignete, nanoskalige Referenzmaterialien mit reproduzierbaren Charakterisierungsmerkmalen entwickelt und etabliert werden. Des Weiteren müssen im Rahmen der Bewertung von neuartigen, nanoskaligen Chemikalien standardisierte Verfahren (auch *Standard Operation Procedures*, kurz SOPs genannt), wie z. B. im Rahmen des Testprogrammes der OECD (2016) gezeigt wird, weiterhin angepasst und optimiert werden.

4 Bedarf an auffindbaren Nanomaterialien in komplexen Umweltmedien

Um stabile ENM-Dispersionen, z. B. in wässrigen Medien zu erhalten, können die Oberflächen von ENMs gezielt chemisch oder physikalisch modifiziert werden. Solche Stabilisierungsmethoden werden häufig bei der Herstellung von Nanoprodukten angewendet, um eine zu schnelle Aggregation bei ihrer Weiterverarbeitung oder bei ihrem direkten Einsatz (z. B. in Kosmetika) zu verhindern. Daraus resultiert aber auch, dass oberflächenbeschichtete ENMs sich erheblich von ihren natürlichen Pendanten unterscheiden und sich vergleichsweise als sehr mobil in der Umwelt erweisen können. So haben Wagner et al. (2014) exemplarisch aufgezeigt, dass natürlich vorkommende Nanopartikel, wie z. B. diverse Metalloxide, ohne persistente organische Beschichtungen nicht kolloidal stabil sein können und in weiterer Folge deren Mobilität sowie Verteilung in der Umwelt sehr eingeschränkt ist. Die Autoren stellten ebenfalls fest, dass bis dato sehr wenig über den Verbleib und das Verhalten von ENMs mit speziellen, nicht natürlich vorkommenden Oberflächenmodifikationen bekannt ist. Außerdem zeigten durchgeführte Studien über den Verbleib von ENMs in der Umwelt wie schwierig es ist, ENMs von ihren natürlichen Pendanten zu unterscheiden, wobei gleichzeitig davon ausgegangen wird, dass ENMs grundsätzlich in sehr geringen Umweltkonzentrationen vorkommen (Howard 2010; Kammer et al. 2012; Laborda et al. 2016; Ulrich

et al. 2012). Die Fähigkeit zwischen den Effekten, welche von natürlich vorkommenden Nanopartikeln einerseits und ENMs andererseits hervorgerufen werden, überhaupt unterscheiden zu können, wäre hinsichtlich der Risikoabschätzung der Nanotechnologie bzw. Beurteilung der Chemikaliensicherheit von ENMs ein sehr wichtiger Meilenstein. Neben der Etablierung von standardisierten Messmethoden und nanoskaligen Referenzmaterialien, bedarf es des Weiteren eindeutig auffindbarer ENMs, welche in sehr komplexen Umweltproben in Zukunft nachgewiesen werden sollten (Umweltmonitoring). Denn nur, wenn künstliche (ENMs) von natürlichen Nanomaterialien unterschieden werden können, kann im Sinne des Vorsorgeprinzips deren Verhalten in der Umwelt sowie in der Abfallwirtschaft eindeutig gemessen und beobachtet werden. Zusammengefasst müssten solche wiederauffindbaren ENMs, welche auf komplexe Umweltmatrizes anwendbar sind, folgende Merkmale aufweisen:

1. Eine definierte Partikelgröße und -form mit spezifizierten Oberflächeneigenschaften.
2. Eindeutig auffind- und nachweisbare „Fingerabdrücke“ (z. B. durch bestimmte Isotopen- oder Elementarverhältnisse oder durch einzigartige optische Eigenschaften), welche eine Unterscheidung von natürlichen Nanomaterialien ermöglicht.
3. Wenn möglich, sollten solche leicht auffindbaren ENMs eine modifizierbare Oberfläche aufweisen (z. B. mittels anorganischer oder organischer Liganden zur Stabilisierung), welche zusätzlich die Nachahmung von (schwer auffindbaren) Nanomaterialien mit gleichen oder ähnlichen Oberflächeneigenschaften ermöglicht.

5 Innovativer Ansatz zur Nachverfolgung von synthetischen Nanomaterialien – ein umweltrelevantes Fallbeispiel

Unsere Forschungsgruppe beschäftigt sich seit mehreren Jahren intensiv mit der Fragestellung, ob bei bestimmten Nanokristalle, sogenannte Quantenpunkte (kurz QDs von *quantum dots*), sich potenziell als auffindbare und eindeutig identifizierbare ENMs für Studien rund um das komplexe Umweltverhalten von ENMs eignen. Solche

Tracingstudien dienen vor allem dazu, den endgültigen Verbleib von ENMs in umweltrelevanten Medien, wie in Abwässern oder Deponiesickerwässern, bestimmen zu können. Im Zuge solcher Laborexperimente treten häufig folgende Herausforderungen auf:

1. Interagieren die zu analysierenden ENMs mit natürlichen, organischen Materialien (Engl.: *natural organic matter*, kurz NOMs), wie Proteinen, Fulvo- oder Huminsäuren, welche häufig in Umweltproben vorkommen?
2. Welchen Einfluss haben diese NOMs auf den endgültigen Verbleib der zu analysierenden ENMs?
3. Können Transformationsprozesse an den zu analysierenden ENMs über einen längeren Zeitraum auftreten und auch nachgewiesen werden?
4. Können die zu analysierenden ENMs von ähnlichen, natürlich vorkommenden Nanopartikeln unterschieden werden?

Erste erfolversprechende Ergebnisse konnten bereits in vor kurzem veröffentlichten Studien (Part et al. 2016a; 2016b) gezeigt werden. Diese Untersuchungen werden im Folgenden zusammengefasst und hatten zum Ziel, die Anwendbarkeit der QDs als nanoskalige Tracermaterialien am Beispiel von Deponiesickerwässern zu überprüfen, nach dem Motto: „Wie mobil sind solche ENMs am Ende ihrer Nutzungsdauer bzw. wie genau verhalten sie sich in ihrer letzten, umwelttechnischen Senke?“

Im Allgemeinen ist die Anwendung von QDs darauf begründet, dass diese fluoreszierenden ENMs relativ einfach zu synthetisieren sind. Sie weisen einzigartige optische Eigenschaften (Fluoreszenz) auf und sind außerdem mit unterschiedlichen, chemischen Liganden oberflächenmodifizierbar. Auf diese Art und Weise könnte für zukünftige Studien eine Vielzahl an hydrophoben sowie hydrophilen ENMs nachgeahmt werden, die eine ähnliche Dichte, Größe, Form und Oberfläche haben. Die am häufigsten verwendete physikochemische Eigenschaft von QDs ist ihre Fähigkeit, unmittelbar nach der elektromagnetischen Anregung zu fluoreszieren – d. h. bei diesem Vorgang wird Licht in einer bestimmten, charakteristischen Wellenlänge emittiert. Daher werden fluoreszenzspektroskopische Detektierungsmethoden häufig dazu

verwendet, um QDs selbst in komplexen Umweltmatrizes, wie Zellmedien oder sogar Abfallproben, eindeutig zu erkennen und zu verfolgen (z. B.: Medintz et al. 2005; Part et al. 2016a; Part et al. 2016b; Petryayeva et al. 2013). QDs können, unter anderem, auch als hochempfindliche und pH-abhängige Fluoreszenzsonden (Biosensoren) dienen, um z. B. flüchtige Phenole oder gelöste Ionen (z. B. Ag^+ , Pb^{2+} , Sb^{3+} u. a.) in Wasserproben zu detektieren, da deren Adsorption an der QD-Oberfläche sehr selektiv stattfindet (Lou et al. 2014; Sui et al. 2013). Neben solchen Bestimmungsexperimenten kann die Fluoreszenzspektroskopie *per se* auch als kostengünstiges und schnelles Verfahren verwendet werden, um organische Substanzen, wie Proteine, Fulvo- oder Huminsäuren, zu charakterisieren, die sehr häufig als Abbauprodukte in Deponiesickerwässern und Abwasserproben vorkommen (Baker 2005; Baker and Curry 2004; Xiaoli et al. 2012).

Abgesehen von solchen umwelttechnischen Analyseverfahren, liegen die Hauptanwendungsgebiete von QDs in den Bereichen Optoelektronik, LEDs, Solarzellen oder bei biomedizinischen Anwendungen, wobei QDs als kostengünstige, nanoskalige Halbleitermaterialien bzw. anorganische Farbstoffe eingesetzt werden (Anikeeva et al. 2009; Kim et al. 2008; Medintz et al. 2005; Petryayeva et al. 2013). QDs weisen einzigartige optische Eigenschaften, welche vorwiegend von der Größe der Nanokristalle abhängen, auf und sind im Vergleich zu organischen Farbstoffen langzeit-photostabil sowie auch thermisch stabil. Aus diesem Grund eignen sich solche wiederauffindbaren Nanokristalle für Tracertests, um die Umweltverteilung von Substanzen mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften experimentell untersuchen zu können. Im Vergleich zu organischen Farbstoffen, wie z. B. Fluorescein – welches ein nicht-sphärisches, gelöstes Molekül in der Größenordnung von ca. 0,5 bis 1,1 nm ist (Cvetkovic et al. 2005) und üblicherweise als Tracer für Studien rund um Schadstofftransport verwendet wird (Rail 2000) – sind QDs sphärisch und weisen einen Durchmesser von ca. 4 bis 14 nm auf (Wang et al. 2005). Unter Berücksichtigung hydromechanischer Faktoren und der organischen Beschichtung, die zur Stabilisierung und Erhöhung der Dispergierbarkeit dient, weisen QDs hydrodynamische Radien von ca. 6 bis 60 nm

auf (Resch-Genger et al. 2008). Zusammengefasst sind QDs aufgrund ihrer einzigartigen und größenabhängigen optischen Eigenschaften – wobei Licht (Fluoreszenzstrahlung) nach Anregung in einer bestimmten Wellenlänge emittiert wird – mittels Fluoreszenzanalysen relativ einfach detektierbar. Zusätzlich können diese nanoskaligen Tracer aufgrund ihres spektroskopischen „Fingerabdrucks“ von natürlich vorkommenden Nanomaterialien eindeutig unterschieden und über längere Zeit beobachtet werden, wie im Folgenden näher beschrieben wird.

5.1 Synthese und Oberflächenmodifikation von ausgewählten Nanokristallen

Für unsere Fallstudie wählten wir zwei unterschiedliche Spezies von Tracern, welche entweder hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften aufwiesen. Das Ziel war, jeweils kolloidal stabile, monodisperse (nach dem Motto „Nano bleibt Nano“) und in komplexen Sickerwasserproben wiederauffindbare ENMs zu erhalten.

Als erstes Modellpartikel dienten hydrophile Kern/Schale-Nanokristalle, nämlich CdTe/CdS, welche mit einem hydrophilen Liganden (*N*-Acetyl-L-Cystein, kurz NAC) gecoated wurden. Die Synthese, welche mit leichten Modifikationen von Xiao et al. (2012) übernommen wurde, verläuft üblicherweise in einer wässrigen Lösung am Siedepunkt und unter Inertgasbedingungen, um zum einen das CdTe-Kristallwachstum besser zu steuern und zum anderen die Bildung von Oxiden zu verhindern. Der große Vorteil bei der Synthese ist die freie Wahl der Emissionswellenlänge des Fluorophors bzw. Farbstoffs. D. h., unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen bestimmt allein die Synthesedauer die Größe der Nanokristalle und damit deren optische Eigenschaften. Mit anderen Worten kann in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer die charakteristische Emissionswellenlänge bzw. der „spektroskopische Fingerabdruck“ je nach Bedarf optimiert werden. Die Reaktion wurde am Ende durch abruptes Abkühlen gestoppt und somit konnte ein Weiterwachsen der CdTe-Kristalle unterbunden werden. Außerdem findet während dieses Abkühlprozesses eine Oberflächenpassivierung mittels NAC (als organischem Liganden zur Stabilisierung) statt, wodurch auch uner-

wünschte Aggregationsprozesse verhindert werden können. Die Stabilisierung der CdTe-Kristalle mittels NAC verleiht den QDs hydrophile Eigenschaften und erhöht damit ihre Dispergierbarkeit. Somit können diese Tracer auch in wässrigen Umweltproben angewendet werden. In einem weiteren Reaktionsschritt wurden diese Nanokristalle mit einer weiteren Schicht (aus CdS) „veredelt“, die in erster Linie für eine Verbesserung der optischen Eigenschaften bzw. Erhöhung der Fluoreszenzintensität sorgt. Diese zusätzliche Schicht hat auch eine passivierende Wirkung und wirkt sich positiv auf die Langzeitstabilität der QDs aus.

Als zweites Modellpartikel dienten QDs, welche sich aus einem CdSe-Kern und einer ZnS-Schale zusammensetzen. Diese QDs wurden nach den Methoden von Reiss et al. (2002) und Dabbousi et al. (1997) synthetisiert und sind aufgrund ihres organischen Liganden (Trioctylphosphin/Trioctylphosphinoxid) *per se* hydrophob. Diese QDs wurden analog zu den o. g. Modellpartikeln unter Inertgasbedingungen hergestellt. Hierbei ist wiederum hervorzuheben, dass die Wahl des Liganden die Oberflächeneigenschaften und somit ihr Umweltverhalten signifikant beeinflusst. Um diese hydrophoben QDs überhaupt in wässrigen Medien anwenden zu können, muss aber deren Partikeloberfläche zusätzlich modifiziert werden, mit dem Ziel, eine Dispergierbarkeit in Sickerwässern zu erreichen. Hierfür war notwendig, speziell für diesen Anwendungsfall eine Methode zur Oberflächenmodifikation und Stabilisierung zu entwickeln, wobei mithilfe eines Tensids (Brij® 58) hydrophobe QDs stabilisiert werden konnten. Im Zuge dessen wurden die synthetisierten CdSe/ZnS-QDs zuerst in Tetrahydrofuran dispergiert. Anschließend wurde tröpfchenweise eine wässrige Suspension aus Tensiden hinzugegeben. Unter ständigem Rühren dieser Dispersion konnte die vollständige Verdampfung des Tetrahydrofuran (nach ca. 24 h bei Raumtemperatur) gewährleistet werden. Am Ende konnten mit dieser Stabilisierungsmethode kolloidal stabile Tensid-QD-Komposite gebildet werden, die wiederum in wässrigen Umweltproben dispergierbar und somit anwendbar wurden.

Im Hinblick auf das gegenständliche Anwendungsbeispiel muss zusätzlich erwähnt werden, dass Tenside bzw. be-

stimmte Detergenzien in vielen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sind und in Hausmülldeponien sowie kommunalen Abwässern vorkommen (Bertanza und Pedrazzani 2008; Slack et al. 2005). Aus diesem Grund ist es in vielen Deponien und anderen Umweltkompartimenten auch nicht abwegig, dass hydrophobe ENMs durch In-Berührung-Kommen mit Tensiden einen ähnlichen Stabilisierungsvorgang erfahren können und somit ihre Dispergierbarkeit bzw. Mobilität in Deponiesicker- und Abwässern wesentlich erhöhen würden. Dennoch haben wir uns im Zuge unsere Tracingstudien dazu entschlossen, diesen Stabilisierungsvorgang im Labor unter kontrollierten Bedingungen nachzustellen. Im Grunde genommen können hydrophile oder tensidstabilisierte ENMs auch als sogenanntes „Worst-Case-Szenario“ gesehen werden, da diese ENM-Form die potenziell höchste Mobilität in der Umwelt aufweist.

5.2 Nachweis und Nachverfolgung in Sickerwasserproben

Erst kürzlich konnte am Beispiel von Deponiesickerwässern gezeigt werden, dass sich diese QDs hervorragend als Tracer eignen und über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten spezifisch nachverfolgt werden können (Part et al. 2016a; 2016b). Hierbei geht es in erster Linie um Erkenntnisse, wie sich ENMs in relevanten Umweltproben über lange Zeiträume verhalten und welche Interaktionen mit natürlichen, organischen Substanzen, wie Proteinen, Fulvo- oder Huminsäuren auftreten können, wobei solche potenziellen Transformationsprozesse wiederum eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Mobilität sowie Toxizität spielen. In Abb. 1 werden die potenziellen Transformationen, welchen ENMs bzw. QDs in der Umwelt mit hoher Wahrscheinlichkeit unterliegen, zusammenfassend dargestellt.

Um nähere Aussagen über das Umweltverhalten treffen zu können, war es zunächst notwendig, die gegenständlichen Matrizen bzw. Deponiesickerwässer *per se* näher zu untersuchen. Hierfür wurden übliche Deponieparameter, wie pH, elektrische Leitfähigkeit, Konzentration an gelösten Ionen (d. h. NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-}) sowie an DOC (engl. *dissolved organic carbon*), gemäß einschlägiger ÖNORMEN bestimmt. Massenspektrometrische Bestimmungen – d. h. mittels hochauflösender

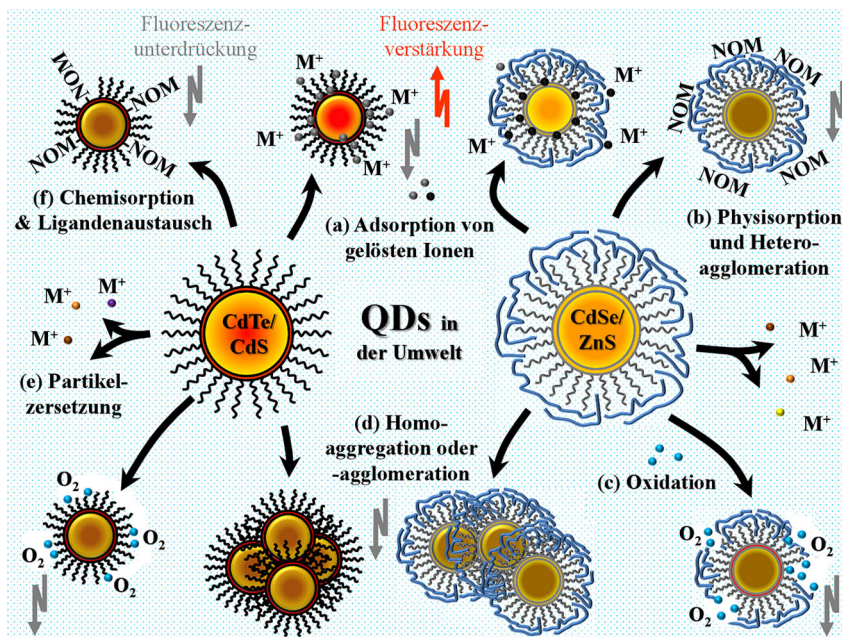


Abb. 1 Potenzielle Transformationsprozesse im Überblick, welchen QDs (als nanoskalige Tracermaterialien) in komplexen Umweltproben unterliegen. Prozesse, wie Adsorption von gelösten Ionen (z. B. Ag^+ , Ca^+ , NH_4^+ , Sb^{3+} etc.) (a), Physisorption und Heteroaggregation von natürlichen, organischen Materialien (NOM) (b), Oxidation (c), Homoaggregation/-agglomeration (d) sowie Chemisorption (f) unterdrücken das Fluoreszenzsignal. Die Adsorption von gelösten Metallen (a), wie Cd^{2+} , Pb^{2+} oder Zn^{2+} können hingegen zur Verstärkung des Signals führen. Die Zersetzung der Nanokristalle in ihre ionische Bestandteile (z. B. Cd^{2+} , Se^{2+} etc.) führt hingegen zur signifikanten Veränderung der spektroskopischen „Fingerabdrücke“

Sektorfeld ICP-MS und Mikrowellen-aufschluss (60 % v/v HNO_3) – wurden dazu verwendet, um die Konzentration an gelösten Metallen und Metalloiden, wie Cd^{2+} oder Zn^{2+} , zu bestimmen. Wie bereits in Abb. 1 dargestellt wurde, interagieren solche gelösten Ionen mit QDs und können durch Adsorption an der Partikeloberfläche zu einer Verstärkung oder Unterdrückung des Fluoreszenzsignals führen (Lou et al. 2014). Des Weiteren konnten fluoreszenzspektroskopische Verfahren dafür verwendet werden, um den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) näher zu bestimmen bzw. zu spezifizieren. So emittieren solche autofluoreszierenden Substanzen, die üblicherweise in Sickerwässern von (alten) Hausmülldeponien oder Massenabfalldeponien vorkommen, unter Anwendung von bestimmten Wellenlängenbereichen (auch Anregungs-Emissions-Paare genannt) in einem für Proteine, Fulvo- oder Huminsäuren charakteristischen Bereich elektromagnetische Strahlung (Xiaoli et al. 2012). Mit diesem fluoreszenzspektroskopischen Verfahren konnte ein hoher Anteil an Humin-

säuren in allen Sickerwasserproben nachgewiesen werden. Die Messungen haben auch gezeigt, dass die Proben einen geringen Anteil an Fulvosäuren und keine Proteine enthielten, wobei diese Verhältnisse auf einen hohen Humifizierungsgrad rückschließen lassen. In diesem Zusammenhang muss auch erwähnt werden, dass die untersuchten Proben aus den Sickerwasserbecken von fünf verschiedenen (alten) Hausmülldeponien in Österreich stammen, in denen zwischen 1975 und 2003 nicht genau bekannte Anteile an Haus- und Sperrmüll abgelagert wurden.

Im Anschluss wurden die zwei unterschiedlichen QD-Typen jeweils in diesen Sickerwässern dispergiert und bei 4 °C sowie bei 21 °C bis zur Analyse gelagert. Die Veränderung ihrer optischen Eigenschaften, welche mit ihrem Umweltverhalten korrelieren (siehe auch Abb. 1), wurde unter Berücksichtigung der o. g. Deponieparameter sowie Lagerungstemperatur mittels spektroskopischer Methoden (d. h. Fluoreszenzspektroskopie und UV/VIS) an den Tagen 0, 1, 7, 14, 28, 56 und 180 gemessen. Zusätzlich wurde die zeitliche

Veränderung der Größenverteilung mittels dynamischer Lichtstreuung (engl. *dynamic light scattering*, kurz DLS) bestimmt, um einen Eindruck über die kolloidale Stabilität der QDs bzw. über deren Aggregationsverhalten in Sickerwasserproben zu erhalten. Um den spektroskopischen „Fingerabdruck“ der QDs über längere Zeit in wässrigen Umweltproben beobachten zu können, wurden die Proben im Zuge der fluoreszenzspektroskopischen Messungen bei einer Wellenlänge von 380 nm angeregt. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass sich QDs in der Regel in einem sehr breiten Wellenlängenbereich von ca. 250 bis 600 nm anregen lassen (hingegen lassen sich organische Tracer nur einem sehr eingeschränkten Bereich anregen). Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass sich QDs bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm am besten von anderen, autofluoreszierenden (natürlich vorkommenden) Substanzen, wie Fulvo- oder Huminsäuren, unterscheiden lassen (siehe auch Abb. 2). Die Kombination dieser drei unterschiedlichen und kostengünstigen Charakterisierungs- und Detektionsmethoden ermöglichte es, das komplexe Umweltverhalten dieser nanoskaligen Tracer genauer zu untersuchen.

5.3 Beobachtung des Umweltverhaltens und der Transformationsprozesse

Die Langzeituntersuchungen haben zusammenfassend gezeigt, dass die Oberflächeneigenschaften von ENMs sowie das Vorkommen an natürlichen, organischen Substanzen einen signifikanten Einfluss auf das Verhalten und deren endgültigen Verbleib in der Umwelt haben. Unsere Studien (Part et al. 2016a; 2016b) haben am Beispiel von hydrophilen QDs mit organischen Stabilisierungsmitteln gezeigt, dass solche ENMs in Deponiesickerwässern unter den herrschenden Umweltbedingungen ($\text{DOC} = 7$ bis 109 mg/L , $\text{pH} = 8,5$ bis $8,7$ und Leitfähigkeit = 2 bis 20 mS/cm) für zumindest sechs Monate kolloidal stabil und somit sehr mobil sein können. Die gewählten Tracer interagierten in Abhängigkeit von den spezifischen Oberflächeneigenschaften bzw. organischen Liganden sowie der Lagerungstemperatur unterschiedlich. Der pH-Wert der Sickerwässer hatte hingegen keinen großen Einfluss auf das Umweltverhalten, da dieser über den gesamten

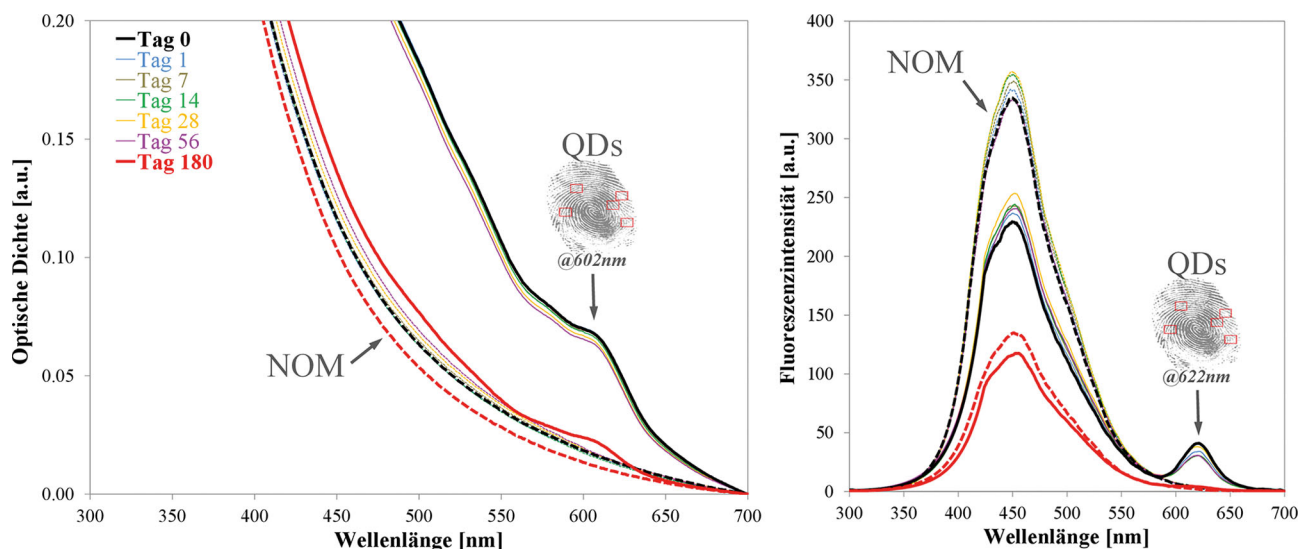


Abb. 2 Exemplarisches Absorptions- und zugehöriges Fluoreszenzspektrum (linkes bzw. rechtes Bild) von tensidstabilisierten, hydrophoben CdSe/ZnS-QDs dispergiert in Sickerwasser aus einer österreichischen Hausmülldeponie (pH = 8,5, DOC = 109 mg/L). Ihr spektroskopischer „Fingerabdruck“ bei einem Absorptions- und Emissionsmaximum bei 602 bzw. 622 nm ermöglicht die eindeutige Unterscheidung von natürlichen organischen Materialien (NOM), welche zwischen ca. 400 und 550 nm autofluoreszierende Eigenschaften aufweisen. Transformationsprozesse, die mit dieser Tracingmethode beobachtet wurden, führten zur Veränderung der Fingerabdrücke, die sich zumindest für 180 Tage nachverfolgen ließen. Kontrollproben (ohne QDs) sind als strichlierte Linien dargestellt (Anregungswellenlänge = 380 nm)

Beobachtungszeitraum von 180 Tagen konstant blieb.

Am Beispiel des ersten Modells (NAC-stabilisierte QDs) konnte z. B. beobachtet werden, dass eine hohe DOC-Konzentration vorwiegend zu chemischen Umwandlungsprozessen (Chemisorption und Ligandenaustausch) führte, wobei angenommen wurde, dass die organischen Liganden aus NAC durch Fulvo- und/oder Huminsäuren an der Partikeloberfläche ausgetauscht wurden. Bei niedrigen DOC-Konzentrationen im Sickerwasser konnten vorwiegend Interaktionen mit gelösten Stoffen bzw. Adsorptionsprozesse beobachtet werden. Hierbei lagerten sich in Sickerwasser gelöste Ionen (d. h. Cd^{2+} und Zn^{2+}) an die Partikeloberfläche an und führten zu einer Verstärkung des Fluoreszenzsignals. Diese zusätzliche Passivierung erhöhte in weiterer Folge die kolloidale Stabilität und somit auch Mobilität von QDs in Sickerwässern.

Am Beispiel von tensidstabilisierten QDs (zweites Modell) konnte gezeigt werden, dass diese vorwiegend physikalischen Transformationsprozessen unterliegen. Das Tensid an der Partikeloberfläche hatte in den ersten zwei Monaten eine Interaktion mit den natürlichen, organischen Materialien (NOM) verhindert. Die spektroskopischen Messungen deuteten in diesem

Fall darauf hin, dass gelöste Metallionen bei gleichzeitiger Abnahme der NOM-Konzentration mit dem Tensid der QDs wechselwirkten und in weiterer Folge zur Aggregation und Sedimentierung dieser ENMs führten. In Abb. 2 werden die Ergebnisse der UV/VIS und Fluoreszenzmessungen anhand von tensidstabilisierten QDs in einem Sickerwasser exemplarisch dargestellt. In dieser Abbildung sind auch die spektroskopischen „Fingerabdrücke“ ersichtlich, die für zumindest 180 Tage eindeutig nachweisbar waren.

Aus diesen Tracerstudien konnte am Ende eine praktische Empfehlung hinsichtlich der Entsorgung solcher chemischen Abfälle abgeleitet werden: QD-haltige Abfälle sollten unbedingt thermisch vorbehandelt werden (bei Temperaturen über 800 °C), um die vollständige Oxidation und Eliminierung der organischen Stabilisierungsmittel gewährleisten zu können. Folglich würde die Verbrennung von solchen stabilisierten, hydrophilen ENMs zu einer signifikanten Verringerung der kolloidalen Stabilität und Mobilität, insbesondere in wässrigen Abfallmedien, führen.

5.4 Ausblick für zukünftige Anwendungsgebiete

Das beschriebene Anwendungsbeispiel zeigt, dass diese oberflächenmodifizierten QDs das Potenzial haben, um für zukünftige, ähnliche Studien zum Umweltverhalten von ENMs eingesetzt zu werden. Falls diese Tracer zukünftig zur Nachahmung von ENMs verwendet werden sollen, welche bereits großmaßstäblich eingesetzt werden (z. B.: nano-ZnO, -TiO₂ oder -SiO₂, die sich auch kaum von ihren natürlich vorkommenden Pendanten unterscheiden lassen), muss darauf hingewiesen werden, dass eine solche Anwendung zurzeit sehr eingeschränkt ist. Der Grund hierfür liegt vor allem darin, dass sich die Oberflächeneigenschaften und Formen dieser großmaßstäblich eingesetzten ENMs erheblich von jenen von QD-Tracern unterscheiden können. Die chemische Modifikation der QD-Oberfläche würde es aber prinzipiell erlauben, z. B. über die Einführung von Kern/Schale/Schale-Kompositionen, eine breite Variation an anderen ENMs nachzuahmen. So ist es bereits in anderen Studien gelungen, QDs gezielt mit Oberflächen aus z. B. ZnO, SiO₂ oder TiO₂ zu modifizieren (Aboulaich et al. 2011; Darbandi et al. 2010; Inoue et al. 2011). Mit dieser Perspektive ist ein ak-



Abb. 3 An der BOKU synthetisierte QDs (mit fluoreszierendem Kern aus Mn:ZnSe), welche mit einer ZnO-Oberfläche modifiziert wurden, um handelsübliche (aber in der Umwelt schwer wiederauffindbare) ZnO Nanopartikel so gut wie möglich nachahmen und nachverfolgen zu können

tuelles Ziel unserer Forschungsgruppe, das Umweltverhalten von nanoskaligem ZnO, welches häufig in Kosmetika eingesetzt wird, durch den Einsatz von QDs mit modifizierter ZnO-Oberfläche nachzuahmen (siehe Abb. 3).

In Zukunft könnten diese neuartigen QD-Hybride für Studien zum Langzeit- bzw. Umweltverhalten von ENMs experimentell eingesetzt werden. Mittels kostengünstiger Detektiermethoden, wie der Fluoreszenzspektroskopie oder -mikroskopie, könnten solche QD-Hybride in komplexen Umweltproben relativ einfach wieder aufgefunden werden, um somit ihren endgültigen Verbleib (z. B. Anreicherung in bestimmten menschlichen Organen, Pflanzen, Böden oder Abfallströmen) näher untersuchen zu können. Des Weiteren könnten solche grundlegenden Informationen bei der Entwicklung von SOPs (z. B. in der Umwelt- und Abfallanalytik) sowie bei der Festlegung des rechtlichen Rahmens für ENMs und bei Nanoprodukten einfließen. Zusammengefasst können oberflächenmodifizierte QDs auf der einen Seite für verschiedene Anwendungen in den Umweltwissenschaften als nanoskalige und kolloidal stabile Tracer verwendet werden. Auf der anderen Seite werden QDs *per se* bereits in kommerziellen Produkten,

wie Photovoltaikmodulen oder Leuchtdioden eingesetzt, wobei über deren Umweltauswirkungen, vor allem in der Entsorgungsphase, derzeit sehr wenig bekannt ist.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Laufe der letzten zehn Jahre wurde eine große Anzahl an Aktionsplänen und Forschungsprogrammen ins Leben gerufen, welche sich explizit mit dem Thema Nanosicherheit auseinandergesetzt haben. Viele offene Fragen konnten dadurch bereits beantwortet werden, aber dennoch bleiben einige noch unbeantwortet. Letzteres liegt vor allem daran, dass es derzeit nur wenige standardisierte Analyse- und Testverfahren gibt, die verlässliche und reproduzierbare Aussagen über die potenziellen Umweltauswirkungen von ENMs zulassen. Solche Verfahren zur Beurteilung der Chemikaliensicherheit müssen für ENMs, die aus sehr unterschiedlichen Kompositionen zusammengesetzt sein können, weiterentwickelt werden. Aus der Sicht des VerbraucherInnenschutzes sollte mehr über Expositionswahrscheinlichkeiten, Dosisabschätzungen und Reaktionsverhalten diskutiert und kommuniziert werden, denn wie bereits erwähnt, spielen neben der Menge bzw. Dosis auch andere Faktoren, wie Größe und Aggregationsverhalten, eine maßgebende Rolle, wie sich ENMs in der Umwelt verhalten. Hierzu bedarf es unbedingt der Weiterentwicklung zuverlässiger, standardisierter Referenzmaterialien, sowie robuster Charakterisierungsmethoden. Außerdem muss geprüft werden, inwieweit vorhandene Studienergebnisse von *In-vitro*-Tests auf *In-vivo*-Szenarien übertragen werden können bzw. ob solche vereinfachten Tests überhaupt reale Zustände abbilden können.

Eine interessante Perspektive, um langfristige Umweltauswirkungen experimentell untersuchen zu können, sind z. B. wiederauffindbare ENMs, die sich aufgrund ihres „Fingerabdruckes“ eindeutig von ihren natürlichen Pendanten unterscheiden lassen. Erste eigene Studien konnten diesen innovativen Ansatz bereits bekräftigen, wobei QD-basierte Tracer es erstmals ermöglichen, potenzielle Wechselwirkungen mit ihrer Umwelt experimentell beobachten zu können. In Zukunft könnten hybride QD-Formen mittels gezielter Oberflächenmodifikationen dazu verwendet werden, um andere, handels-

übliche ENMs nachahmen zu können. Diese wären ein vielversprechendes Werkzeug, um z. B. das Verhalten von ZnO-Nanopartikeln, die in vielen Umweltproben in ihrer kolloidalen Form schwer wiederauffindbar und von ihren natürlich vorkommenden Pendanten kaum zu unterscheiden sind, über längere Zeiträume näher zu untersuchen. Durch diesen methodischen Ansatz erhofft man sich, die Verlässlichkeit der Aussagen zum komplexen Umweltverhalten von ENMs zukünftig erhöhen zu können.

Zum Thema Rechtssicherheit kann schlussendlich festgestellt werden, dass aktuell ein wachsendes Auseinanderklaffen des Einsatzes dieser Materialien in der Realität und des derzeit unvollständig existierenden Rechtsrahmens zu beobachten ist. Mit anderen Worten sind seit Jahren bis Jahrzehnten bereits zahlreiche ENMs in kommerziellen Produkten im Umlauf, wobei diese ausschließlich über ihre Größe und nicht durch ihre genauen chemische Zusammensetzung sowie spezifischen Oberflächeneigenschaften definiert sind. Des Weiteren wird in der Empfehlung der Europäischen Kommission (EC 2011) grundsätzlich nicht zwischen industriell hergestellten oder natürlich vorkommenden Nanomaterialien unterschieden. Somit ist es eine immense Herausforderung, basierend auf einer wissenschaftlichen, schwer bis nicht reproduzierbaren Datengrundlage, eine fundierte Rechtssicherheit gewährleisten zu können. Aus Sicht der Forschung und analog zu der o. g. Schlussfolgerungen ist es von immenser Bedeutung, einen rechtlichen Handlungsrahmen für die Industrie zu definieren, welcher auf verlässlichen, reproduzierbaren sowie allgemeingültigen Aussagen basiert, was nur durch geeignete Referenzmaterialien und standardisierte Testverfahren möglich ist. Somit ist es vor allem für die Gesetzesgebung von großer Bedeutung, wissenschaftlich basierte Entscheidungsgrundlagen auszuarbeiten und die dafür nötigen Testverfahren auch ständig weiterzuentwickeln, wobei das öffentliche Interesse und das Vorsorgeprinzip stets zu wahren sind.

Open access funding provided by University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (BOKU).

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (<http://>

creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de) veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeg-

lichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Com-

mons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden. ■

Literatur

- Aboulaich, A., Balan, L., Ghanbaja, J., Medjahdi, G., Merlin, C., Schneider, R. (2011): Aqueous Route to Biocompatible ZnSe:Mn/ZnO Core/Shell Quantum Dots Using 1-Thioglycerol As Stabilizer. *Chemistry of Materials* 23, 3706–3713.
- Anikeeva, P. O., Halpert, J. E., Bawendi, M. G., Bulović, V. (2009): Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum. *Nano Letters* 9, 2532–2536.
- Baker, A. (2005): Fluorescence Tracing of Diffuse Landfill Leachate Contamination in Rivers. *Water Air Soil Pollut* 163, 229–244.
- Baker, A., Curry, M. (2004): Fluorescence of leachates from three contrasting landfills. *Water Research* 38, 2605–2613.
- Bertanza, G., Pedrazzani, R. (2008): Persistence of EDCs (Endocrine Disrupting Compounds) in landfill leachate and municipal wastewaters. In: *Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge*. [Eds.] Pawłowska, M.; Pawłowski, L. Taylor & Francis Group, London.
- Boonruksa, P., Bello, D., Zhang, J., Isaacs, J. A., Mead, J. L., Woskie, S. R. (2016): Characterization of Potential Exposures to Nanoparticles and Fibers during Manufacturing and Recycling of Carbon Nanotube Reinforced Polypropylene Composites. *Annals of Occupational Hygiene* 60, 40–55.
- Cvetkovic, A., Picioreanu, C., Straathof, A. J. J., Krishna, R., van der Wielen, L. A. M. (2005): Relation between Pore Sizes of Protein Crystals and Anisotropic Solute Diffusivities. *Journal of the American Chemical Society* 127, 875–879.
- Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. E., Bawendi, M. G. (1997): (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 9463–9475.
- Darbandi, M., Urban, G., Krüger, M. (2010): A facile synthesis method to silica coated CdSe/ZnS nanocomposites with tuneable size and optical properties. *Journal of colloid and interface science* 351, 30–34.
- EC (2011): COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (Text with EEA relevance). (2011/696/EU). Official Journal of the European Union. European Commission.
- Hassellöv, M., Kaegi, R. (2009): Chapter 6 - Analysis and Characterization of Manufactured Nanoparticles in Aquatic Environments. In: *Environmental and Human Health Impacts of Nanomaterials* [Ed.: Lead, R. and Smith E.]. Wiley-Blackwell.
- Howard, A. G. (2010): On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 135–142.
- Inoue, J., Ooya, T., Takeuchi, T. (2011): Protein imprinted TiO₂-coated quantum dots for fluorescent protein sensing prepared by liquid phase deposition. *Soft Matter* 7, 9681–9684.
- Kammer, F. v. d., Ferguson, P. L., Holden, P., Mason, A., Rogers, K., Klaine, S. J., Koelmans, A. A., Horne, N., Unrine, J. (2012): Analysis of nanomaterials in complex matrices (environment and biota): general considerations and conceptual case studies. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 32–49.
- Kim, L., Anikeeva, P. O., Coe-Sullivan, S. A., Steckel, J. S., Bawendi, M. G., Bulović, V. (2008): Contact Printing of Quantum Dot Light-Emitting Devices. *Nano Letters* 8, 4513–4517.
- Krug, H. F. (2014): Nanosicherheitsforschung – sind wir auf dem richtigen Weg? *Angew Chem Int Ed Engl* 126, 12502–12518.
- Laborda, F., Bolea, E., Cepriá, G., Gómez, M. T., Jiménez, M. S., Pérez-Arantegui, J., Castillo, J. R. (2016): Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Analytica Chimica Acta* 904, 10–32.
- Lou, Y., Zhao, Y., Chen, J., Zhu, J.-J. (2014): Metal ions optical sensing by semiconductor quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C* 2, 595–613.
- McShan, D., Ray, P. C., Yu, H. (2014): Molecular Toxicity Mechanism of Nanosilver. *Journal of food and drug analysis* 22, 116–127.
- Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., Mattoussi, H. (2005): Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat Mater* 4, 435–446.
- OECD (2016): Testing Programme of Manufactured Nanomaterials. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/nanosafety/testing-programme-manufactured-nanomaterials.htm> (abgerufen am 14.10.2016)
- Paracelsus, T. (1538): Die dritte Defension wegen des Schreibens der neuen Rezepte. In: *Septem Defensiones* 1538. Zitiert in: *Theophrast Paracelsus: Werke*. Hrsg.: Will-Erich Peukert. Bd. Werke Bd. 2, Darmstadt: Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 1965, S. 510.
- Part, F., Zaba, C., Bixner, O., Zafiu, C., Hann, S., Sinner, E. K., Huber-Humer, M. (2016b): Traceability of fluorescent engineered nanomaterials and their fate in complex liquid waste matrices. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 214, 795–805.
- Part, F., Zecha, G., Causon, T., Sinner, E.-K., Huber-Humer, M. (2015): Current limitations and challenges in nanowaste detection, characterization and monitoring. *Waste Management* 43, 407–420.
- Part, F., Zaba, C., Bixner, O., Zafiu, C., Hann, S., Huber-Humer, M., Sinner, E.-K. (2016a): Potential transformation processes of steric stabilized quantum dots and their colloidal stability in complex aqueous waste matrices. In: *proceedings of the International Conference on Health & Safety issues related to Nanomaterials, Nanosafe 2016, November 7-10, 2016 – Grenoble, France*.
- Petryayeva, E., Algar, W. R., Medintz, I. L. (2013): Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging. *Applied spectroscopy* 67, 215–252.
- Rail, C. D. (2000): Contamination, sources and hydrology. Technomic Publishing Co., Inc.
- Reiss, P., Bleuse, J., Pron, A. (2002): Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion. *Nano Letters* 2, 781–784.
- Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-Jaricot, S., Nitschke, R., Nann, T. (2008): Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat Meth* 5, 763–775.
- Slack, R. J., Gronow, J. R., Voulvoulis, N. (2005): Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of The Total Environment* 337, 119–137.
- Sperling, R. A., Liedl, T., Duhr, S., Kudera, S., Zanella, M., Lin, C. A. J., Chang, W. H., Braun, D., Parak, W. J. (2007): Size Determination of (Bio)conjugated Water-Soluble Colloidal Nanoparticles: A Comparison of Different Techniques. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 11552–11559.
- Sui, C.-X., Liu, Y.-F., Li, P.-A., Zhang, D., Xia, F. (2013): Determination of IO₄⁻ and Ni²⁺ ions using l-cysteine-CdTe/ZnS quantum dots as pH-dependent fluorescent probes. *Analytical Methods* 5, 1695–1701.
- Tiede, K., Boxall, A. B. A., Tear, S. P., Lewis, J., David, H., Hassellöv, M. (2008): Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Additives & Contaminants* 25, 795–821.
- Ulrich, A., Losert, S., Bendixen, N., Al-Kattan, A., Hagendorfer, H., Nowack, B., Adlhart, C., Ebert, J., Lattuada, M., Hungerbühler, K. (2012): Critical aspects of sample handling for direct nanoparticle analysis and analytical challenges using asymmetric field flow fractionation in a multi-detector approach. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 1120–1130.
- Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., Hofmann, T., Kammer, F. v. d. (2014): Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment – Release, Behavior, and Fate. *Angewandte Chemie International Edition* 53, 12398–12419.
- Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q., Li, Y. (2005): A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* 437, 121–124.
- Xiao, Q., Huang, S., Su, W., Chan, W. H., Liu, Y. (2012): Facile synthesis and characterization of highly fluorescent and biocompatible N-acetyl-L-cysteine capped CdTe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots in aqueous phase. *Nanotechnology* 23, 495717.
- Xiaoli, C., Guixiang, L., Xin, Z., Yongxia, H., Youcai, Z. (2012): Fluorescence excitation-emission matrix combined with regional integration analysis to characterize the composition and transformation of humic and fulvic acids from landfill at different stabilization stages. *Waste Management* 32, 438–447.